

HEAT INSULATIVE SEALANT AND ITS USE

Patent number: JP11082006
Publication date: 1999-03-26
Inventor: SAITO TOMOO; FUJI KOICHI
Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- international: F01N3/28; B01D53/87
- european:
Application number: JP19970248362 19970912
Priority number(s):

Abstract of JP11082006

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat insulative sealant which shows high holding strength for a catalyst carrier, keeps sufficient buffering function against vibration, and hardly causes dust pollution due to no powdering, and provide an exhaust emission controlling converter for a vehicle which employs the heat insulative sealant.

SOLUTION: An exhaust gas cleanup converter for an automobile is prepared by a compact which is composed of alumina short fibers. The short fibers are made of Al-Si spinel compound containing 70 to 87 wt.% of alumina, 13 to 30 wt.% of silica in its chemical composition, and 0 to 15 wt.% of mulite in its mineral component. The converter is arranged between a heat insulative sealant for an exhaust gas cleanup converter whose bulk density is 0.1 to 0.6 g/cm, and a cylindrical shell whose catalyst carrier and outside thereof are surrounded by the heat insulative sealant.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-82006

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
F 0 1 N 3/28	3 1 1	F 0 1 N 3/28	3 1 1 N
B 0 1 D 53/87	Z A B	B 0 1 D 53/36	Z A B B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-248362

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月12日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町 1丁目4番1号

(72) 発明者 斎藤 智夫

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(72) 発明者 藤 浩一

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(54) 【発明の名称】 断熱シール材及びその用途

(57) 【要約】

【課題】触媒担体の保持力が高く、振動に対する十分な緩衝機能を持続し、粉化がないので、粉塵公害を起こす恐れのない断熱シール材及びこの断熱シール材を使用した自動車用排気ガス浄化用コンバーターを提供すること。

【解決手段】化学組成がアルミナ70～87重量%、シリカ30～13重量%で、その構成鉱物がムライトを0～15重量%含むAl-Siスピネル型化合物からなるアルミナ質短繊維で構成された成形体からなり、その嵩密度が0.1～0.6g/cm³であることを特徴とする自動車用排気ガス浄化用コンバーター断熱シール材、及びこの断熱シール材が触媒担体と前記触媒担体の外側を覆う円筒状シェルとの間に配置されてなることを特徴とする自動車用排気ガス浄化用コンバーター。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成がアルミナ70～87重量%、シリカ30～13重量%で、その構成鉱物がムライトを0～15重量%含むAl-Siスピネル型化合物からなるアルミナ質短繊維で構成された成形体からなり、その嵩密度が0.1～0.6 g/cm³であることを特徴とする自動車用排気ガス浄化用コンバーターの断熱シール材。

【請求項2】 アルミナ質短繊維の平均繊維径が2.5～5.0 μm、平均繊維長が6mm以上であり、繊維径分布の標準偏差が2 μm以下であることを特徴とする請求項1記載の断熱シール材。

【請求項3】 成形体に含まれる50 μmよりも大きい非繊維状粒子の割合が4重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の断熱シール材。

【請求項4】 触媒担体と前記触媒担体の外側を覆う円筒状シェルとの間に請求項1～3に記載のいずれかの断熱シール材が配置されてなることを特徴とする自動車用排気ガス浄化用コンバーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、断熱シール材及びそれを用いた自動車用排気ガス浄化用コンバーターに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車等の排気ガス浄化用触媒コンバーターは、内燃機関からの排気ガス中に含まれるCO、NO_x等の有害成分を無害化させるものとして車両用内燃機関に広く利用されている。触媒コンバーターは、主として触媒担体とこの触媒担体の外側を覆う円筒状（金属製）シェルとの間に配置された無機シート層と金属ネットとから構成されている。

【0003】触媒担体としては、例えば断面がハニカム状に成形されたコーディエライト担体が用いられ、そのハニカム状の内面には白金等の触媒が担持されている。無機シート層と金属ネットは、自動車の走行や内燃機関の振動等によって触媒担体が外側の円筒状（金属製）シェルに接触した際の損傷を防ぐと共に、触媒担体と円筒状シェルとの間から排気ガスがリークするのを防止するために用いられている。そして、無機シートとしては、例えば特開昭60-67714号公報、特表平6-506662号公報に記載のように、パーミキュライトとセラミックファイバーとの混合物をシート状に湿式成形したものが用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の無機シートに使用されているパーミキュライトは、高温においてその内部に含まれている水分が徐々に蒸発し、特に850℃を越えるとそれが顕著となる。また、パーミキュライトと混合使用されるセラミックファイバーに

2

においても、現在一般に使用されているガラス質のアルミナシリカファイバーでは、900～1000℃でガラス質が結晶質となり、その際に劣化、破損が起こる。これらのため、コンバーターの使用中に触媒担体と円筒状シェルとの間に隙間ができ、緩衝材及びシール材としての機能が低下する問題があった。更には、近年、燃費向上のために普及しつつあるリーンバーンエンジンにおいては、排気ガスの温度が950℃を越えることがあり、無機シートの耐熱性が十分でないという問題があった。

【0005】そこで、特開平7-197811号公報、特開平7-197812号公報等では、耐熱性に優れた結晶質アルミナ繊維を緩衝シール層として使用することが提案されているが、結晶質アルミナ繊維は圧縮時の反発力が小さく、特に長時間の圧縮荷重に対しては、反発力の低下ないしは反発力の経時劣化が顕著となる。そのため、それを触媒担体と円筒状シェル間に配置しても、触媒担体の保持力と振動に対する十分な緩衝機能を発現せず、特に長時間の使用においては著しい反発力の低下があった。

【0006】触媒担体の保持力と緩衝機能を確保する手段としては、アルミナ繊維層の嵩密度を高くすることが考えられるが、この場合においても、一般の結晶質アルミナ繊維は脆く容易に破壊し粉化してしまうため、長時間の使用によって反発力が低下し、また粉化してしまったものは、排気ガスの気流に乗って飛散し、粉塵公害を起こす問題があった。いずれにしても、コンバーターは、緩衝シール層が抜け出た状態となり触媒担体の破損となった。

【0007】本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、その目的は、圧縮荷重に対する反発力が大きく、長時間の使用においても反発力の経時劣化が少なく、低い充填密度で触媒担体と円筒状シェルとの間に配置しても、触媒担体の保持力が高く、振動に対する十分な緩衝機能を持続し、しかも粉化がないので粉塵公害を起こす恐れのない断熱シール材及びこの断熱シール材が用いられた自動車用排気ガス浄化用コンバーターを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、化学組成がアルミナ70～87重量%、シリカ30～13重量%で、その構成鉱物がムライトを0～15重量%含むAl-Siスピネル型化合物からなるアルミナ質短繊維で構成された成形体からなり、その嵩密度が0.1～0.6 g/cm³であることを特徴とする自動車用排気ガス浄化用コンバーター断熱シール材であり、特にアルミナ質短繊維の平均繊維径が2.5～5.0 μm、平均繊維長が6mm以上であり、繊維径分布の標準偏差が2 μm以下であることを特徴とするものであり、また成形体に含まれる50 μmよりも大きい非繊維状粒子の割合が4重量%以下であることを特徴とするものである。更

3

に、本発明は、触媒担体とこの触媒担体の外側を覆う円筒状シェルとの間に前記断熱シール材が配置されてなることを特徴とする自動車用排気ガス浄化用コンバーターである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0010】本発明で用いられるアルミナ質短繊維は、通常紡糸原液と呼ばれるアルミナ成分及びシリカ成分を含み、有機高分子等の紡糸助剤によって粘度を調整した粘調なゾル分散体を内径0.2～0.4mmのノズルより液糸として押し出し、この液糸と平行に流れる200～400℃高速気流によって乾燥固化して前駆体繊維とした後、それを焼成する方法等によって製造することができる。

【0011】本発明で用いられるアルミナ質短繊維の化学組成は、アルミナ70～87重量%、シリカ30～13重量%であり、望ましくはアルミナ78～83重量%、シリカ22～17重量%である。このような化学組成にすることにより、耐熱性が高く、高温排気ガスで劣化することも少なくなる。更には、このような化学組成を有するアルミナ質短繊維で製造された断熱シール材は、荷重が印加された際、その反発力が最大となるので断熱シール材の緩衝機能、ハニカム支持性能が最良なものとなる。このような化学組成は、紡糸原液調製時のアルミナ成分とシリカ成分の量比を変えることによってコントロールすることができる。

【0012】また、本発明で用いられるアルミナ質短繊維の構成鉱物は、Al-Siスピネル型化合物又はムライトを含有したAl-Siスピネル型化合物であり、ムライトを含む場合、その含有率は15重量%以下、望ましくは5重量%以下である。ここでいうAl-Siスピネル型化合物とは、アルミナの多形として知られている γ -アルミナ、 δ -アルミナ等と同様に、X線回折的にスピネル型構造を有する化合物であるが、本発明においてはSiが固溶しているためAl-Siスピネル型化合物と称する。構成鉱物の調整は、前駆体繊維の焼成温度をコントロールすることによって行うことができる。本発明のような構成鉱物とすることにより、断熱シール材の緩衝機能、ハニカム支持性能が良好となる。通常の耐火物及びセラミックス等においては、ムライト含有率の高い方が高温安定性、加熱時の寸法安定性が高くなることが知られている。しかしながら、断熱シール材を排気ガス浄化用コンバーターに組み込んで使用する場合には、その必要耐熱温度は1000℃程度であり、このような条件においては、断熱シール材がAl-Siスピネル型化合物で構成されておれば、ムライト含有率が15重量%以下であっても十分に高い耐久性があることを本発明者が見いだしたものである。

【0013】また、本発明で使用されるアルミナ質短

4

繊維の平均径は2～5 μ m、特に3.5～4.5 μ m、平均繊維長は6mm以上、繊維径分布の標準偏差は2 μ m以下、特に1.4 μ m以下であることが望ましい。これらの特性は、前駆体繊維を得る際の紡糸原液中のアルミナ成分及びシリカ成分の含有率、紡糸原液の粘度、乾燥固化時の紡糸原液の延伸度合い、高速気流の温度等を調整することによってコントロールすることができる。

【0014】アルミナ質短繊維の平均径が2 μ m未満であると、それを用いて製造された断熱シール材の荷重印加に対する反発力が小さくなり、触媒担体と円筒状シェルとの間に配置されたときに触媒担体の支持力が不足し、断熱シール材の緩衝機能が不十分となる。また、平均径が5 μ mを越えると、アルミナ質短繊維の脆性的性質が顕著になって破壊が起こり易くなり、断熱シール材の緩衝機能の劣化が起こり易くなる。更には、断熱シール材の繊維間の空隙が大きくなり、排気ガスのシール性が低下する。一方、アルミナ質短繊維の平均繊維長が6mm未満であると、触媒担体支持性能が低下する。また、繊維径分布の標準偏差が2 μ mを越えると、触媒担体の支持力に機能しない繊維が多く含まれることとなり、触媒担体の支持力の低下、緩衝機能の不足をもたらす。

【0015】前記アルミナ質短繊維を用い、アルミナ質短繊維成形体からなる本発明の断熱シール材を製造するには、アルミナ質短繊維の前駆体を積層し、その積層体を焼成しながらローラープレス等により加圧することによって行うことができる。この場合、単位面積当たりの繊維量をコントロールし、自動車用排気ガス浄化用コンバーターに組み付けたときの嵩密度が0.1～0.6g/cm³となるようにする。

【0016】また、アルミナ質短繊維を機密シートに入れ、その内部を減圧し、厚みを減少させることによって、嵩密度0.1～0.6g/cm³の断熱シール材を得ることができる。この場合には、断熱シール材を触媒担体の外側に巻き付け、それを円筒状シェル内に挿入する等の方法によってコンバーターに組み付けた後、機密シートに穴を開けるか又は機密シートを焼失させて断熱シール材の構成繊維間に空気を流入させ、大気圧に開放させることによって、触媒担体の支持機能、緩衝機能を発現させることができる。

【0017】更には、アルミナ質短繊維に樹脂ラテックス、高分子溶液等を含浸させ、圧縮状態で乾燥固化し、成形体の厚みを制御することによっても、嵩密度0.1～0.6g/cm³の断熱シール材を得ることができる。この場合には、断熱シール材をコンバーターに組み付けた後、樹脂ラテックス固化物又は高分子物質を燃焼により除去することによって、触媒担体の支持機能、緩衝機能を発現させることができる。

【0018】本発明において、断熱シール材の嵩密度が0.1g/cm³未満であると、触媒担体の保持力が不

10

20

30

40

50

5

足し、また 0.6 g/cm^3 を越えると、断熱シール材にかかる圧縮力が高くなり過ぎて繊維の圧縮破壊が起こるようになる。

【0019】本発明の断熱シール材においては、ショットと呼ばれる $50 \mu\text{m}$ よりも大きい非繊維状粒子の割合は、4重量%以下、特に2重量%以下であることが望ましい。ショット含有率は、紡糸原液の粘度及び高速気流の温度等を調整することによって所望のものとする事ができる。ショット含有率が多過ぎると実質的に触媒担体の支持に機能しない粒子状物の割合が増えることとなり、触媒担体支持機能が低下する。

【0020】本発明の断熱シール材が組み込まれた本発明の自動車用排気ガス浄化用コンバーターの一例を図1に示す。このコンバーターは、触媒担体1と、その外側を覆う円筒状シェル2と、両者の間に配置された断熱シ

6

ール材3とから構成されているものである。触媒担体は、例えばコージエライト製ハニカムの直径 100 mm の円筒である。円筒状シェルは、例えば直径 108 mm のステンレス製円筒であり、触媒担体と円筒状シェルとのクリアランスは例えば 4 mm である。

【0021】

【実施例】以下、実施例と比較例をあげて更に具体的に本発明を説明する。

【0022】実施例1～8 比較例1～4

10 実施例及び比較例で使用したアルミナ質短繊維及びそれを用いて製造された断熱シール材の構成を一括して表1及び表2に示した。

【0023】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
アルミナ質短繊維	化学組成	アルミナ (重量%)	80	72	87	80	80	80
		シリカ (重量%)	20	28	13	20	20	20
	鉱物組成	ムライト (重量%)	3	3	3	15	0	3
		スピネル (重量%)	97	97	97	85	100	97
	平均繊維径 (μm)		2.3	2.4	2.3	2.3	2.3	2.3
	繊維径分布標準偏差 (μm)		2.1	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1
断熱シール材	平均繊維長 (mm)		4	4	4	4	4	4
	高密度 (g/cm^3)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
	ショット含有率 (重量%)		7	7	7	7	7	7

【0024】

30 【表2】

			実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
アルミナ質短繊維	化学組成	アルミナ (重量%)	80	80	65	93	80	80
		シリカ (重量%)	20	20	35	7	20	20
	鉱物組成	ムライト (重量%)	3	3	20	20	3	3
		スピネル (重量%)	97	97	80	80	97	97
	平均繊維径 (μm)		2.3	4.0	2.3	2.4	2.3	2.3
	繊維径分布標準偏差 (μm)		2.1	1.6	2.1	2.2	2.1	2.1
断熱シール材	平均繊維長 (mm)		4	20	4	4	4	4
	高密度 (g/cm^3)		0.6	0.3	0.3	0.3	0.07	0.7
	ショット含有率 (重量%)		7	3	7	7	7	7

【0025】 ついで、これらの断熱シール材を自動車用排気ガス浄化用コンバーターの断熱シール材として実車に搭載したことを想定した劣化促進試験を実施した。試験は、断熱シール材 (長さ 50 mm × 幅 50 mm × 組み付け厚み換算 4 mm) を 1000°C の電気炉内にセットされた引張り/圧縮試験機 (オリエンテック社製「テン

シロンRTC-1250」) で厚み 3.5 mm まで圧縮し 15 秒間保持後、厚み 4.5 mm まで戻し 15 秒間保持を1サイクルとして24時間連続して行った。耐久性の評価は、試験の前後において、断熱シール材を厚み 4 mm に圧縮して反発力を測定し、その減衰率を測定することによって行った。反発力が大きく、しかもその減衰

率が小さい（試験前後における反発力の差が小さい）もの程、耐久性に優れた断熱シール材といえる。また、試験後に断熱シール材の状態を目視観察した。これらの結

果を表3に示した。

【0026】

【表3】

	試験後の反発力 (Pa)	試験前の反発力 (Pa)	試験前後の反発力 の減衰率(%)	断熱シール材の外観目視観察 及び備考
実施例1	1.5×10^5	2.9×10^5	45	良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 良好 断熱シール材を構成 するアルミナ質短繊維 の破壊がなく、十分 な反発力（触媒担 体保持力）を有して いた。
実施例2	1.4×10^5	2.7×10^5	48	
実施例3	1.3×10^5	2.6×10^5	50	
実施例4	1.4×10^5	2.7×10^5	48	
実施例5	1.7×10^5	3.0×10^5	43	
実施例6	1.6×10^5	2.9×10^5	45	
実施例7	1.6×10^5	2.9×10^5	45	
実施例8	2.3×10^5	3.5×10^5	34	
比較例1	2.4×10^4	8.7×10^4	72	アルミナ質短繊維の粉化が起こり 反発力が失われていた。 アルミナ質短繊維の粉化が起こり 反発力が失われていた。 試験前後共に反発力が小さく触媒 担体保持は不可能と考えられた。 アルミナ質短繊維の粉化が激しく 粉塵飛散が起こると考えられた。
比較例2	2.2×10^4	7.5×10^4	71	
比較例3	1.3×10^4	2.5×10^4	48	
比較例4	9.0×10^4	2.9×10^5	69	

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、触媒担体の保持力が高く、振動に対する十分な緩衝機能を有し、粉化がなく、長時間の使用ないしは高温排気ガスによる劣化も殆どない断熱シール材が提供される。

【0028】また、本発明の断熱シール材は、圧縮荷重印加時の反発力が高いため、それを触媒担体と円筒状シエル間に配置して自動車用排気ガス浄化用コンバーターを構成した場合、少ない充填密度でも触媒担体の保持力が高く、振動に対する十分な緩衝機能を有する。また、粉化がないので、排気ガスの気流に乗り飛散して粉塵公

害を起こす恐れも少なく、長時間の使用ないしは高温排気ガスによる劣化も殆どなく、高いシール機能を持続する。

【図面の簡単な説明】

【図1】自動車用排気ガス浄化用コンバーターの構造の一例を示す一部切欠斜視図。

【符号の説明】

- 1 触媒担体
- 2 円筒状シエル
- 3 断熱シール材

【図1】

